

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-323213
(43)Date of publication of application : 12.11.1992

(51)Int.Cl. C08F226/02
C08F 2/06
C08F220/54
C08F222/00
C08F226/10
// C08J 3/12
C08J 3/24

(21)Application number : 03-092325
(22)Date of filing : 23.04.1991

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK
(72)Inventor : AIZAWA TOSHIYUKI
NAKAMURA HITOSHI
YAMAGUCHI TETSUHIKO

(54) FINE PARTICLE OF CROSS-LINKED N-VINYLAMIDE RESIN, MICROGEL, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin having excellent thickening property and chemical stability and useful as microgel, etc., by polymerizing a specific vinyl monomer, vinylpyrrolidone and fumaric acid, etc., at specific ratios in a non- aqueous solvent in the presence of a cross-linking agent and adjusting the average particle diameter below a prescribed level.

CONSTITUTION: The objective resin is produced by carrying out precipitation polymerization of (A) 30-100mol% of a compound of formula I (R1 and R2 are H or methyl) and (B) 0-70mol% of one or more compounds selected from fumaric acid, maleic acid, itaconic acid, their anhydride, N-vinylpyrrolidone and a compound of formula II [R3 is H or methyl; X is -COOY (Y is H, 1-18C alkyl, etc.), -CONHZ (Z is H, dialkylamino or sulfonic acid-substituted lower alkyl), cyano, etc.] in a non-aqueous solvent (e.g. benzene) in the presence of a cross-linking agent (e.g. N,N'-methylenebisacrylamide), optionally converting the carboxyl group and sulfonic acid group in the molecule into salt with alkali metal and adjusting the average particle diameter to $\leq 10\mu\text{m}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3042546号
(P3042546)

(45) 発行日 平成12年 5 月15日 (2000. 5. 15)

(24) 登録日 平成12年 3 月10日 (2000. 3. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 F 26/02

C 0 8 F 26/02

B 0 1 F 17/52

B 0 1 F 17/52

B 0 1 J 13/00

B 0 1 J 13/00

C 0 8 F 2/06

C 0 8 F 2/06

226/02

226/02

請求項の数10(全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平3-92325

(22) 出願日

平成 3 年 4 月23日 (1991. 4. 23)

(65) 公開番号

特開平4-323213

(43) 公開日

平成 4 年11月12日 (1992. 11. 12)

審査請求日

平成 9 年12月 2 日 (1997. 12. 2)

(73) 特許権者 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号

(72) 発明者 相沢 利行

大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株
式会社大分研究所内

(72) 発明者 中村 仁至

大分県大分市大字中の洲 2 昭和電工株
式会社大分研究所内

(72) 発明者 山口 哲彦

神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(74) 代理人 100065798

弁理士 青木 朗 (外 3 名)

審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂及びミクロゲル、その製造法及び用途

1

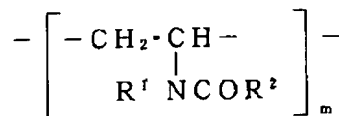
2

(57) 【特許請求の範囲】

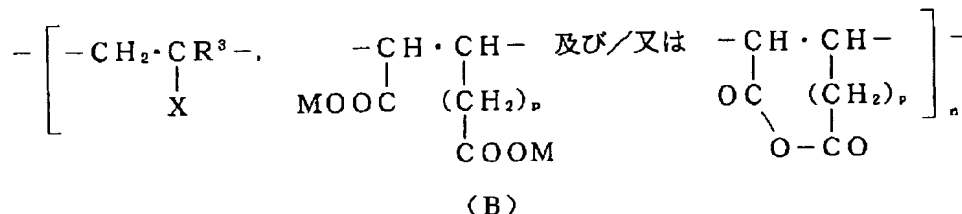
【化 2】

【請求項 1】 下記的一般式の繰返し単位 (A) 又は
(A) 及び (B) からなるホモ又はコポリマーの主鎖を
架橋剤にて架橋してなる平均粒径が10 μ m以下の微粒子
状の架橋型N-ビニルアミド樹脂。

【化 1】



(A)



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は夫々独立に水素原子又はメチル基を示し、 X は基 $-\text{COOY}$ (式中、 Y は水素原子、アルカリ金属、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基又は水酸基、ジアルキルアミノ基若しくは第4級アンモニウム基で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す)、基 $-\text{CONHZ}$ (式中、 Z は水素原子又はジアルキルアミノ基、第4級アンモニウム基、スルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す)、シアノ基、2-ケトピロリジニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アシル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基又はスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、 M は水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基を示すが、 R^3 がメチル基のとき、 X はシアノ基、2-ケトピロリジニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アシル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基及びスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基ではなく、また、 p は0又は1を示し、 $m:n$ のモル比は30:70又は100:0を示す。]

【請求項2】 主鎖の平均重合度が100～500,000、架橋密度が1/10～1/10,000の範囲である請求項1に記載の微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂。

【請求項3】 請求項1に記載の架橋型N-ビニルアミド樹脂を水又は有機溶媒にてゲル化してなる架橋型N-ビニルアミド樹脂マイクロゲル。

【請求項4】 有機溶媒が溶媒極性パラメーター E_T 値45以上の単一液体又は E_T 値43以上の混合液体の少なくとも一種である請求項3に記載の架橋型N-ビニルアミド樹脂マイクロゲル。

【請求項5】 A) 一般式 (I) $\text{CH}_2=\text{CHNR}^1\text{COR}^2$ (式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立に水素原子又はメチル基を示す) で示される化合物30～100モル%並びにB) フマル酸、マレイン酸若しくはイタコン酸又はこれらの無水物、N-ビニル-2-ピロリドン又は一般式 (II) $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{X}$ [式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 X は基 $-\text{COOY}$ (式中、 Y は水素原子、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基又は水酸基若しくはジアルキルアミノ基で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す)、基 $-\text{CONHZ}$ (式中、 Z は水素原子又はジアルキルアミノ基若しくはスルホン酸で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す)、シア

10

ノ基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アシル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基又はスルホン酸で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示すが、 R^3 がメチル基のとき、 X はシアノ基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アシル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基及びスルホン酸で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基ではない] で示される化合物の少なくとも一種0～70モル%を、反応開始時には反応成分を均一に溶解する非水系溶媒中で架橋剤の存在下に沈澱(共)重合させ、更に必要に応じてアルカリ金属又はアンモニウム水酸化物にて分子中のカルボキシル基又はスルホン酸基を塩にすることを特徴とする平均粒径が10 μm 以下の微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂の製造法。

【請求項6】 架橋剤として下記の化合物の少なくとも一種を(共)重合成分化合物に対して0.005～5モル%の範囲で用いることを特徴とする請求項5に記載の製造法；

N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-ヘキシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-デシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-3-オキサペンチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-3, 6-ジオキサオクチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-P-キシリレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-ジアセチル-N, N'-ジビニル-1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、テトラアルルオキシエタン、トリアリルフォスフェート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールアリルエーテル、ショ糖アリルエーテル。

【請求項7】 非水系溶媒がベンゼン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル及び酢酸イソプロピルの群から選ばれた少なくとも一種の化合物である請求項5に記載の製造法。

【請求項8】 請求項3に記載のマイクロゲルを含んでなる増粘剤。

【請求項9】 請求項3に記載のマイクロゲルを含んでなる分散安定剤。

50

【請求項10】 請求項3に記載のマイクロゲルを含んでなる潤滑剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂、該樹脂を水又は有機溶媒にて膨潤（ゲル化）してなる架橋型N-ビニルアミド樹脂のマイクロゲル及び該マイクロゲルを含んでなる増粘剤、分散安定剤又は潤滑剤に関する。更に詳しくは、本発明は化学的安定性に優れ、水及びアルコール等の有機溶媒に対して親和性を有し、特に、系内に無機又は有機イオンが共存する液を吸収、ゲル化して高い増粘性、分散安定性及び潤滑性を示す微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂並びに該樹脂の優れた特徴、機能を活かした各種分野で幅広い用途を有するマイクロゲル及びこのマイクロゲルを含んでなる親水（親有機溶媒）性の増粘剤、分散安定剤又は潤滑剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、架橋した親水性ゲルの微粒子は、水中で膨潤微小粒子の分散液として存在し、水溶性線状高分子が水中で溶液として存在しているのとは違い、その分散液は、低濃度でも非ニュートン流動であり、著しい高粘性を示すことは広く知られており、増粘剤、分散安定剤、潤滑剤として水性ゲル状物、化粧品等の各種用途に使用されている。

【0003】従来公知の架橋型微粒子としては、例えば合成高分子では、架橋型ポリアクリル酸（カルボキシビニルポリマー）、架橋型アクリル酸共重合体等が挙げられる。しかしこれらの架橋型微粒子は、何れも高分子電解質系の架橋体であり、従って電解質を含まない水に対しては、優れた増粘性能を示すものの、天然抽出物、界面活性剤、香料、着色料、捺染用反応性染料、セメントスラリー等の有機又は無機イオンを多量に含む水性液体に対しては著しく低い増粘性しか示さない。この様な現象はイオンの存在下では架橋体の主鎖である高分子電解質の解離が抑えられるため鎖の広がり小さくなった結果として現れると考えられている。更に多価金属イオンが存在する場合は更に主鎖カルボン酸を介してイオン架橋が起こり実質的に必要以上に架橋密度の高い架橋重合体となることも増粘性能の低下の一因となる。

【0004】このような欠点を解決すべく、特開昭59-232107号公報には、架橋型アクリル酸共重合体微粒子として、アクリル酸またはメタクリル酸エステルを共重合した架橋型微粒子が開示されている。これは高分子電解質主鎖に非イオン性で親油性の主鎖構成単位を導入することで耐イオン性の架橋型微粒子を得る方法であるが、（メタ）クリル酸エステルの共重合の割合が3.5重量%以下と少なく耐イオン性は必ずしも満足すべきものでなく、またこれ以上親油性の単量体を増やすと、水への親和性が落ち、透明なゲル状物でなくなる可能性もある。

【0005】また、従来公知の吸水性樹脂においては、その分散水溶液は粘性を示すが、粒径が大きいため系全体が見かけ上不均一になるため、チクソトロピックな粘性挙動を示さない。

【0006】さらに、天然高分子では、微粒子ではないが、架橋型微粒子と同様な粘性挙動を示すものとして、トラガカントガム、ローカストビンガム、アルギン酸ソーダ、カラギーナン、グーアガム等の天然ガムが挙げられる。これらの天然高分子は、電解質の基を含んでいるにもかかわらず、イオンを多量に含む水性液体に対しても比較的良好な増粘性を示す。しかし、天然の高分子は価格的に不安定であるばかりでなく、微生物におかされ易く腐敗の問題が有り、また特有の色や臭いを有しているなど、その使用範囲が限られている。

【0007】架橋型微粒子は、前述の特開昭59-232107号公報のほか、特開昭59-80411号公報、特開平2-258813号公報等に開示されている製造方法のようにして、有機溶媒中で沈澱析出重合させることにより得ることができる。架橋型微粒子は、また、濃縮塩水溶液中においてアクリル酸モノマーを重合することによっても製造することができる。しかし、これらの公報は、N-ビニルアミド化合物を用いた製造例については、開示されていない。

【0008】

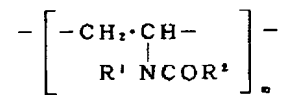
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、ポリアクリル酸ソーダ架橋化物に代表される吸水性樹脂のゲルを用いた増粘剤の有する欠点、特に、無機又は有機イオンの共存する液体（電解質溶液）での増粘性能が低いことや天然高分子化合物又はその化学修飾物の難点である化学的安定性に欠けることを改良し、更には、水系のみならずアルコールや他の有機溶媒に対しても親和性を有し、また、粘着性物質による謂わばベトベトした増粘性（曳糸性）ではなく、チクソトロピックなサラサラした増粘性を発揮する物質を開発することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記の一般式の繰返し単位（A）又は（A）及び（B）からなるホモ又はコポリマーの主鎖を架橋剤にて架橋してなる平均粒径が10μm以下の微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂；

【0010】

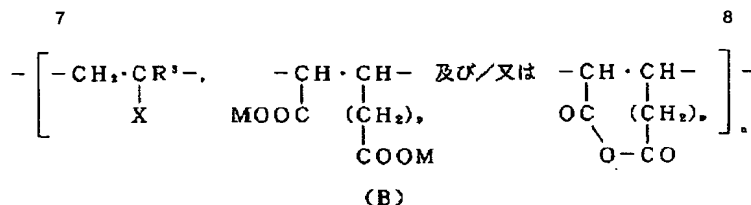
【化3】



(A)

【0011】

【化4】



【0012】[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は夫々独立に水素原子又はメチル基を示し、 X は基- COOY (式中、 Y は水素原子、アルカリ金属、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基又は水酸基、ジアルキルアミノ基若しくは第4級アンモニウム基で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基)、基- CONHZ (式中、 Z は水素原子又はジアルキルアミノ基、第4級アンモニウム基又はスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基)、シアノ基、2-ケトピロリジニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アシル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル又はスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、 M は水素原子、アルカリ金属 (例えば、 Na 、 K) 又はアンモニウム基を示す。但し、 R^3 がメチル基のとき、 X はシアノ基、2-ケトピロリジニル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アシル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基及びスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基ではなく、また、 p は0又は1、 $m:n$ のモル比は30:70~100:0を示す] 及び該樹脂を水又は有機溶媒にてゲル化してなる架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂のマイクロゲル並びに該マイクロゲルを含んでなる増粘剤、分散安定剤又は潤滑剤が提供される。

【0013】本発明によれば、また、A) 一般式 (I) $\text{CH}_2=\text{CHNR}^1\text{COR}^2$ (式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立に水素原子又はメチル基を示す) で示される化合物30~100モル%及びB) フマル酸、マレイン酸若しくはイタコン酸又はこれらの塩、N-ビニル-2-ピロリドン又は一般式 (II) $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{X}$ [式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 X は基- COOY (式中、 Y は水素原子、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基又は水酸基若しくはジアルキルアミノ基で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す)、基- CONHZ (式中、 Z は水素原子又はジアルキルアミノ基若しくはスルホン酸で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示す)、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アシル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基又はスルホン酸で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示すが、 R^3 がメチル基のとき、 X はシアノ基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ アシル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基及びスルホン酸で置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル基ではない] で示される化合物の少なくとも一種の0~30モル%を、反応開始時には反応成分を均一に溶解する非水系溶媒中で架橋剤の存在下に沈殿

(共) 重合させ、更に必要に応じてアルカリ金属又はアンモニウム水酸化物にて分子中のカルボキシル基又はス

ルフォン酸基を塩にすることから成る平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂の製造法が提供される。

【0014】上記一般式の架橋型N-ビニルアミド樹脂の構成各モノマー成分について夫々代表的なものを具体的に例示すれば以下の通りである。

【0015】A成分：N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド等が挙げられ、特に、N-ビニルアセトアミドが好ましい。

【0016】B成分：アクリル酸、メタクリル酸 [以下、これらを総称して (メタ) アクリル酸という] 又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、ドデシルエステル、ステアリルエステル、パルミチルエステル等のアルキルエステル；

【0017】ヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル等のヒドロキシ低級アルキルエステル；ジメチルアミノメチルエステル、ジメチルアミノエチルエステル、ジメチルアミノプロピルエステル、ジメチルアミノブチルエステル、ジエチルアミノメチルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステル、ジエチルアミノブチルエステル等の低級アルキルアミノ基で置換された低級アルキルエステル；ハロゲン化トリメチルアミノエチルエステル、ハロゲン化トリメチルアミノプロピルエステル、ハロゲン化トリエチルアミノエチルエステル、ハロゲン化トリエチルアミノプロピルエステル等の第4級アミノ基で置換された低級アルキルエステル；

【0018】アミド；ジメチルアミノメチルアミド、ジメチルアミノエチルアミド、ジメチルアミノプロピルアミド、ジメチルアミノブチルアミド、ジエチルアミノメチルアミド、ジエチルアミノエチルアミド、ジエチルアミノプロピルアミド、ジエチルアミノブチルアミド等の低級アルキルアミノ基で置換されたアミド；ハロゲン化トリメチルアミノエチルアミド、ハロゲン化トリメチルアミノプロピルアミド、ハロゲン化トリエチルアミノエチルアミド、ハロゲン化トリエチルアミノプロピルアミド等の第4級アミノ基で置換された低級アルキルアミド；

【0019】スルフォメチルアミド、スルフォエチルアミド、スルフォプロピルアミド、スルフォブチルアミド、ソジウムスルフォメチルアミド、ソジウムスルフォ

エチルアミド、ソヂウムスルフォプロピルアミド、ソヂウムスルフォブチルアミド、カリウムスルフォメチルアミド、カリウムスルフォエチルアミド、カリウムスルフォプロピルアミド、カリウムスルフォブチルアミド等のスルホン酸又はアルカリ金属スルホン酸で置換された低級アルキルアミド等；

【0020】アクリロニトリル；N-ビニル-2-ピロリドン；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のビニルケトン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の低級カルボン酸ビニル；

【0021】アリルスルホン酸、アリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸カリウム等のアリルスルホン酸又はそれらのアルカリ金属塩；マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、マレイン酸カリウム、フマル酸、フマル酸ナトリウム、イタコン酸、イタコン酸ナトリウム、イタコン酸カリウム等。

【0022】これらの中で特に、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、塩化トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、スルフォプロピルアクリルアミド、スルフォブチルアクリルアミド、ソヂウムスルフォプロピルアクリルアミド、ソヂウムスルフォブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、酢酸ビニル、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニル-2-ピロリドン、マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、イタコン酸、イタコン酸ナトリウム等が好ましいものとして挙げられる。

【0023】尚、コポリマーの場合、前述の如くA成分は少なくとも30モル%以上含むことが必要であり、これ以下では本発明のマイクロゲルの特徴である耐イオン性、有機化合物の吸収性、耐光性が十分に発揮されない。特に、耐イオン性を重視した場合にはA成分は40モル%以上含むことが好ましく、より好ましくは50モル%以上が良い。尚、共重合成分としてアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルを含ませることにより分子中にA成分に基づく親水性部分に加えて疎水性部分が生じ、謂わば界面活性剤のように機能して分散質粒子の一層の安定化に寄与することも出来る。但し、親水性増粘剤として用いる場合には、共重合成分としてアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルの割合は5モル%程度が限度であり、あまり多過ぎると疎水性が増し、親水性増

粘剤としての本発明のマイクロゲルの本来の性質が損なわれる恐れがあることに留意すべきである。

【0024】又、B成分のうちのアクリル酸、メタクリル酸等のアニオン性成分を20モル%以上50モル%未満含み、更に必要に応じてpH6~10に中和することにより、耐塩性を損なうことなく増粘性能がさらに効果的に発揮される。B成分が20モル%以下またはpHが上記範囲以外では、コポリマーの主鎖の広がり小さくなり、耐塩性はあるが増粘性の効果が不十分となる。

【0025】本発明において使用する架橋剤には1分子中に重合可能な不飽和基を少なくとも2個以上有する化合物が用いられるが、代表的なものを具体的に例示すれば、以下の通りである。

【0026】N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-エチレンビスアクリルアミド等のN, N'-低級アルキレンビスアクリルアミド；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；

【0027】ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のポリオールトリ(メタ)アクリレート；ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；

【0028】トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリアリルフォスフェート、テトラアリルオキシエタン、ショ糖アリルエーテル等のポリアリル化合物；

【0029】N, N'-メチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-プロピレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-ペンチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-ヘキシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-ヘプチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-オクチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-ノニレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-デシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N'-(ジアセチル)-N, N'-(ジビニル)-1, 3-ブタンジアミン、N, N'-(ジアセチル)-N, N'-(ジビニル)-2, 5-ヘキサレンジアミン、N, N'-(ジアセチル)-N, N'-(ジビニル)-2, 4-ペンタンジアミン、N, N'-(ジアセチル)-N, N'-(ジビニル)-2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-(ジアセチル)-N, N'-(ジビニル)-

10

20

30

40

50

2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジアミン、N, N' - (ジアセチル) -N, N' - (ジビニル) -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジアミン、N, N' - (ジアセチル) -N, N' - (ジビニル) -2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' - (ジアセチル) -N, N' - (ジビニル) -2-エチル-1, 5-ヘキサンジアミン、N, N' - (ジアセチル) -N, N' - (ジビニル) -2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' - (ジアセチル) -N, N' - (ジビニル) -2-メチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N' - (ジアセチル) -N, N' - (ジビニル) -2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、N, N' -プロピレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -ブチレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -ペンチレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -ヘキシレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -ヘプチレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -オクチレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -ノニレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -デシレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -1, 3-ブタンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2, 5-ヘキサンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2, 4-ペンタンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2-エチル-1, 3-ヘキサンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2-メチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2-メチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、N, N' - (ジアセチル) -N, N' - (ジビニル) -1, 3-ビス(アミノメチル) シクロヘキサン、N, N' - (ジアセチル) -N, N' - (ジビニル) -1, 4-ビス(アミノメチル) シクロヘキサン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -1, 3-ビス(アミノメチル) シクロヘキサン、N, N' - (ジホルミル) -N, N' - (ジビニル) -1, 4-ビス(アミノメチル) シクロヘキサン等のN, N' -低級アルキレンビス(N-ビニルカルボン酸アミド) ;

【0030】 N, N' -3-オキサペンチレンビス(N

-ビニルアセトアミド)、N, N' -3, 6-ジオキサオクチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -3, 6, 9-トリオキサウンデシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -3-オキサペンチレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -3, 6-ジオキサオクチレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -3, 6, 9-トリオキサウンデシレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' -3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' - (1, 4-ジメチル) -3-オキサペンチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' - (1, 4, 7-トリメチル) -3, 6-ジオキサオクチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' - (1, 4, 7, 10-テトラメチル) -3, 6, 9-トリオキサウンデシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' - (1, 4, 7, 10, 13-ペンタメチル) -3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' - (1, 4-ジメチル) -3-オキサペンチレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' - (1, 4, 7-トリメチル) -3, 6-ジオキサオクチレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' - (1, 4, 7, 10-テトラメチル) -3, 6, 9-トリオキサウンデシレンビス(N-ビニルホルムアミド)、N, N' - (1, 4, 7, 10, 13-ペンタメチル) -3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシレンビス(N-ビニルホルムアミド)等のN, N' -ポリアルキレングリコールビス(N-ビニルカルボン酸アミド) ;

【0031】 p-キシリレンビス(N-ビニルホルミルアミド)、p-キシリレンビス(N-ビニルアセトアミド)、m-キシリレンビス(N-ビニルホルミルアミド)、m-キシリレンビス(N-ビニルアセトアミド)等のN, N' -キシリレンビス(N-ビニルカルボン酸アミド)。

【0032】 これらのうち特に、N, N' -メチレンビスアクリルアミド、N, N' -ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -ヘキシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -デシレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -オキサペンチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -3, 6-ジオキサ-1, 5-ペンチレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -P-キシリレンビス(N-ビニルアセトアミド)、N, N' -ジアセチル-N, N' -ジビニル-1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、テトラアリルオキシエタン、トリアリルフォスフェート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペ

ンタエリスリトールトリアリルエーテル、ショ糖アリルエーテル等が好ましいものとして挙げられる。

【0033】本発明において使用する架橋剤の使用量には特に限定はないが、架橋剤の使用量としては、一般にはモノマー成分を基準として0.01～10モル%、好ましくは0.1～6.0モル%、特に好ましくは0.5～4.0モル%の範囲である。因に、架橋剤の使用量がモノマー成分を基準として10モル%よりも多いときは、得られる樹脂の架橋密度が高くなり過ぎるためにその膨潤率が著しく低下し、期待する増粘効果が発揮されないことがある。一方、0.01モル%よりも少ないときは架橋されない高分子鎖の割合が増し、水や有機溶媒に溶解し易くなる為に曳糸性が出てきて増粘剤としてはチクソトロピックな性質が無くなる傾向にある。

【0034】尚、一般の架橋化親水性樹脂の場合と比較して架橋剤の使用量が相当多いが、これは所望の架橋密度を得る為には是非必要である。しかし、本発明のマイクロゲルでは微細な粒子である為に架橋密度が高い割にはゼラチン状の塊にはならず良好な流動特性が発現される。

【0035】本発明に係る微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂の重合プロセスとしては所謂沈澱重合法を採用することができる。このプロセスは、非水系溶媒中にモノマー成分及び架橋剤を分散又は溶解し、溶存酸素を十分に除いて反応開始温度に昇温する。次いで、開始剤を加えて反応を行い、反応の進行に従って生成する樹脂は微細な粒子として溶媒中に析出する。これを分別、乾燥、解砕することにより微粒子状の樹脂を得る方法である。反応溶媒としては室温では必ずしも反応成分を均一に溶解する必要はないが、反応開始時には反応成分（モノマー成分及び架橋剤）を均一に溶解し、更に、生成する樹脂は不溶であるものが用いられるが、一般にラジカル重合に安定な非水系溶媒であれば特に制限はなく、代表的なものを具体的に例示すれば、以下の通りである。

【0036】ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアルキルアミド、ジメチルスルフォキシド等のスルフォキシド等。これらのうち、特にベンゼン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等の使用が好ましい。

【0037】また、重合開始剤としては、溶媒中に均一に溶解する過酸化物、有機過酸、アゾビス系化合物が用いられ、それらの代表的な例としては、以下の通りである。

【0038】 t -ブチルパーオキシド、 t -アミルパーオキシド、クミルパーオキシド、アセチルパーオ

キシド、プロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルイソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、 t -ブチルハイドロパーオキシド、シクロヘキシルハイドロパーオキシド、テトラリンハイドロパーオキシド、 t -ブチルパーアセテート、 t -ブチルパーベンゾエート、ビス（2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート）、2, 2-アゾビス i -ブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン。

10 【0039】これらのうち特に、ベンゾイルパーオキシド、 t -ブチルハイドロパーオキシド、2, 2-アゾビス i -ブチロニトリル等の使用が好ましい。

【0040】本発明において使用する重合開始剤の使用量にも特に制限はなく、例えばモノマー成分を基準として0.01～5モル%、好ましくは0.05～3モル%、特に好ましくは0.1～2モル%の範囲である。因に、重合開始剤の使用量がモノマー成分を基準として10モル%よりも多いときは、主鎖の高分子鎖の重合度が上がらず、架橋されない高分子鎖の割合が増し、水や有機溶媒に溶解し易くなる傾向にあるために増粘剤として期待する性能が発揮出来ないことがある。一方、重合開始剤の使用量が0.01モル%よりも少ないときには重合反応の反応率が上がらず、残留モノマー量が増加するという難点がある。その他の反応条件にも必ずしも制限はないが、概ね次の通りである。

【0041】溶媒使用量；モノマーと等量～20倍、好ましくは等量～15倍、特に好ましくは等量～10倍、
重合開始温度；50℃～溶媒の沸点、
反応時間；3～8時間程度

30 【0042】かくして得られる樹脂の分子構造はN-ビニルアミドのホモポリマー又はその他の共重合成分とのコポリマーからなる直鎖状ポリマーが主鎖を形成し、これが架橋剤により架橋された3次元構造を有し、主として分子の大きさ及び架橋の状態、即ち主鎖の分子量、架橋密度及び粒度が本発明の樹脂の増粘剤、分散安定剤、潤滑剤としての機能を大きく支配する。

【0043】例えば、理屈上は主鎖を出来るだけ大きくすることで増粘性能を非常に大きくすることが可能と考えられるが、架橋に関与しない分子が多くなり溶解性が高くなり、架橋間距離が増大して液体を吸収して生成するゲルのチクソトロピック性が著しく低下する。従って、主鎖の平均重合度：500,000～100、好ましくは400,000～1000、特に好ましくは200,000～10,000、また、架橋密度：1/10,000～1/10、好ましくは1/1,000～3/50、特に好ましくは1/200～1/25の範囲であることが望ましい。

【0044】主鎖がコポリマーの場合、共重合成分の反応性の違いによりその構造には若干の違いがあり、例えば、共重合成分としてアクリルアミド、マレイン酸等を用いた場合には反応仕込みモル比にもよるが交互共重

となっていることが多い。また、アクリル酸等を用いた場合にはブロック共重合、酢酸ビニル等の場合にはランダム共重合となっていることが多い。ただ、これらの共重合成分の反応性の違いによる主鎖コポリマーの構造上の違いは、個々の使用例では夫々特徴的な機能が付加されることもあるが、全体としては本発明の樹脂の増粘剤、分散安定剤、潤滑剤としての機能に於いては本質的なものではない。

【0045】また、本発明の樹脂においては特に、従来の増粘剤、分散安定剤、潤滑剤の代表とされる架橋型ポリアクリル酸がその機能を示すのが水又は水と一部の低級アルコールなどの混合物に限られるのに対して、水や種々の有機溶媒又はそれらの混合物に対しても優れた性能を示す。増粘硬化などを示す有機溶媒の代表的なものについて具体的に列挙すれば、例えば、下記のごときものが挙げられるが、これらは一般に比較的高い溶媒と呼ばれているものである。

【0046】メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソamilアルコール、シクロペンタノール、アリルアルコール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-アミノエタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；フェノール、クレゾール等のフェノール類；その他、ホルムアミド、酢酸、2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ピリジン等であり、更に、単独では増粘性はないが非常に乏しいが混合系とすれば増粘可能なものとして、例えば、水とN, N-ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、テトラヒドロフラン又はジオキサン等との水-有機溶媒系；エタノール-アセトン、エタノール-クロロホルム、エタノール-ベンゼン、エタノール-酢酸エチル、メタノール-塩化メチレン、酢酸エチル-酢酸等の有機溶媒同士の混合溶媒系が示される。

【0047】本発明の樹脂がこのように広範囲の溶媒に対して増粘効果を示す理由は必ずしも明らかでないが、本発明の樹脂と溶媒との相互作用の強さにあると推察され、その尺度として該溶媒系の極性が考えられる。一般に、溶媒の極性を表す尺度として、誘電率 (ϵ)、溶解度パラメーター (δ)、溶媒極性パラメーター (E_T 値あるいはZ値) などが知られているが、これらのパラメーターにて種々解析した結果、上記有機溶媒はいずれも単一溶媒では E_T 値が45以上であり、また、混合溶媒ではその溶媒系の E_T 値が43以上であり、逆に、この値以下のものでは殆ど増粘効果が見られなかった。従って、本発明の樹脂が増粘効果を示す有機溶媒としては、単一溶媒では E_T 値で45以上、混合溶媒ではその溶媒系の E

T 値が43以上のものと言うことが出来る。特に、 E_T 値と増粘効果の関係が良く当てはまるのは単一溶媒、混合溶媒いずれの場合も E_T 値50以上、更に好ましくは53以上のものである。

【0048】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲を以下の実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0049】実施例1

N-ビニルアセトアミド99g、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド 1.0gを、ベンゼン 900gに溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.2gを加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーがベンゼン中に析出してくるので、それを濾過、40℃、24時間真空乾燥し、解砕することにより平均粒径2 μ mの白色微粉末を得た。

【0050】この微粉末の性能を中性付近 (pH 6~8) の1%純水分散液粘度による増粘性能を評価した。この結果を表1に示した。さらにその溶液に塩化ナトリウムを添加した時の耐塩性能を分散液粘度によって評価した。この結果を表2に示した。

【0051】実施例2

N-ビニルアセトアミドに代えてN-ビニルホルムアミドを用いた以外は、実施例1と全く同様に反応を行い、平均粒径4 μ mの白色微粉末を得た。

【0052】実施例3

重合溶媒をベンゼンに代えて酢酸エチルを用いた以外は、実施例1と全く同様に反応を行い、平均粒径2 μ mの白色微粉末を得た。

【0053】実施例4

N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸30g、架橋剤としてジビニルベンゼン 2.0gを、酢酸エチル 900gに溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.4gを加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーが酢酸エチル中に析出してきた。その後、実施例1と全く同様の操作を行い、平均粒径2 μ mの白色微粉末を得た。実施例1と全く同様にを行った増粘性能、耐塩性能の試験結果を表1及び表2に示した。

【0054】実施例5

N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸30gに代えてN-ビニルアセトアミド55g、アクリル酸45gを用いた以外は、実施例4と全く同様に反応を行い平均粒径 2.5 μ mの白色微粉末を得た。実施例4と全く同様にを行った増粘性能、耐塩性能の試験結果を表1及び表2に示した。

【0055】実施例6

N-ビニルアセトアミド90g、メタクリル酸10g、架橋剤としてテトラアリルオキシエタン 1.5gを、酢酸エチ

ル 500 g に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.3 g を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーが酢酸エチル中に析出してきた。その後、実施例 1 と全く同様の操作を行い、平均粒径 2 μ m の白色微粉末を得た。

【0056】実施例7

N-ビニルアセトアミド70 g、アクリル酸28 g、メタクリル酸ドデシル 2 g、架橋剤としてテトラアルキルオキシエタン 2.0 g を、酢酸エチル 600 g に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.3 g を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーが酢酸エチル中に析出してきた。その後、実施例 1 と全く同様の操作を行い、平均粒径 2 μ m の白色微粉末を得た。

【0057】実施例8

N-ビニルアセトアミド90 g、メタクリル酸 9 g、メタクリル酸ステアシル 1 g、架橋剤としてペンタエリスリトールトリアクリレート 1.0 g を、アセトン 900 g に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてクミルパーオキサイド 0.3 g を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーがアセトン中に析出してきた。その後、実施例 1 と全く同様の操作を行い、平均粒径 1.5 μ m の白色微粉末を得た。

【0058】実施例9

N-ビニルアセトアミド80 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸20 g、架橋剤としてN, N'-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) 0.8 g を、アセトン 900 g に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてクミルパーオキサイド 0.3 g を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーがアセトン中に析出してきた。その後、実施例 1 と全く同様の操作を行い、白色微粉末を得た。

【0059】実施例10

N-ビニルアセトアミド90 g、メチルビニルエーテル10 g、架橋剤としてジビニルエーテル 3.0 g を、アセトン 900 g に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてターシャリーブチルハイドロパーオキサイド 1.0 g を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーがアセトン中に析出してきた。その後、実施例 1 と全く同様の操作を行い、平均粒径 3 μ m の白色微粉末を得た。

【0060】実施例11

N-ビニルホルムアミド60 g、アクリルアミド40 g、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド 3.0 g を、アセトン 900 g に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.4 g を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーがアセトン中に析出してきた。その後、実施例 1 と全く同様の操作を行い、平均粒径 3 μ

m の白色微粉末を得た。

【0061】実施例12

アクリルアミドに代えてエチルビニルエーテルを用いた以外は、実施例11と全く同様に反応を行い、平均粒径 3 μ m の白色微粉末を得た。

【0062】実施例13

N-ビニルアセトアミド85 g、酢酸ビニル15 g、架橋剤としてN, N'-ブチレンビス (N-ビニルアセトアミド) 2.0 g を、アセトン 900 g に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーがアセトン中に析出してきた。その後、実施例 1 と全く同様の操作を行い、平均粒径 3 μ m の白色微粉末を得た。

【0063】実施例14

N-ビニルアセトアミド70 g、アクリル酸30 g、架橋剤としてトリメチロールプロパントリメタクリレート 2.5 g を、酢酸エチル 700 g に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.3 g を加え、そのまま沸騰の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーが酢酸エチル中に析出してきた。その後、実施例 1 と全く同様の操作を行い、平均粒径 2 μ m の白色微粉末を得た。

【0064】実施例15

N-ビニルアセトアミド70 g、アクリル酸30 g に代えて、N-ビニルアセトアミド40 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸30 g、メタクリル酸30 g を用いた以外は、実施例 4 と全く同様に反応を行い、平均粒径 4 μ m の白色微粉末を得た。

【0065】実施例16

トリメチロールプロパントリメタクリレートに代えてトリアリルホスフェートを用いた以外は、実施例14と全く同様に反応を行い、平均粒径 4 μ m の白色微粉末を得た。

【0066】実施例17

ジビニルベンゼンに代えてトリメチロールプロパンジアリルエーテルを用いた以外は、実施例 4 と全く同様に反応を行い、平均粒径 2 μ m の白色微粉末を得た。

【0067】実施例18

ジビニルベンゼンに代えてN, N'-ヘキシレンビス (N-ビニルアセトアミド) を用いた以外は、実施例 4 と全く同様に反応を行い、平均粒径 2 μ m の白色微粉末を得た。

【0068】実施例19

N, N'-メチレンビスアクリルアミドに代えてN, N'-(ジアセチル)-N, N'-(ジビニル)-1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンを用いた以外は、実施例 1 と全く同様に反応を行い、平均粒径 1 μ m の白色微粉末を得た。

【0069】実施例20

ジビニルベンゼンに代えてN, N'-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)を用いた以外は、実施例4と全く同様に反応を行い、平均粒径1 μ mの白色微粉末を得た。

【0070】実施例21

溶媒として酢酸エチルに代えてメチルエチルケトンを用いた以外は、実施例4と全く同様に反応を行い、平均粒径5 μ mの白色微粉末を得た。

【0071】実施例22

溶媒として酢酸エチルに代えてトルエンを用いた以外は、実施例4と全く同様に反応を行い、平均粒径1 μ mの白色微粉末を得た。

【0072】実施例23

溶媒としてベンゼンに代えて酢酸イソプロピルを用いた以外は、実施例1と全く同様に反応を行い、平均粒径1 μ mの白色微粉末を得た。

【0073】実施例24

N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸30g、架橋剤としてN, N'-ブチレンビス(N-ビニルアセトアミド)1.5gを、酢酸エチル900gに溶かし、この溶液に窒素を1(1/min)で30分間バブリングさせた後、70℃に昇温させ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3gを加え、そのまま窒素雰囲気下70℃の状態を保った。重合が進行するに従って、生成したポリマーが酢酸エチル中に析出してきた。その後、実施例1と全く同様の操作を行い、平均粒径1 μ mの白色微粉末を得た。実施例1と全く同様に示した増粘性能、耐塩性能の試験結果を表1及び表2に示した。

【0074】実施例25

N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸30gに代えてN-ビニルアセトアミド100gを、酢酸エチルの代わりにトルエンを用いた以外は、実施例24と全く同様に反応を行い、平均粒径1 μ mの白色微粉末を得た。

【0075】実施例26

重合温度を70℃から90℃に代えた以外は、実施例25と全く同様に反応を行い、平均粒径2.1 μ mの白色微粉末を得た。

【0076】実施例27

N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸29g、メタク

リル酸ステアリル1g、架橋剤としてペンタエリスリトールトリアクリレート2.0gを、アセトン900gに溶かし、この溶液に窒素を1(1/min)で30分間バブリングさせた後、50℃に昇温させ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.3gを加え、そのまま窒素雰囲気下50℃の状態を保った。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーが酢酸アセトン中に析出してきた。その後、実施例1と全く同様の操作を行い、平均粒径1.5 μ mの白色微粉末を得た。

【0077】実施例28

N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸29g、メタクリル酸ステアリル1gに代えてN-ビニルアセトアミド95g、酢酸ビニル5gを、架橋剤としてペンタエリスリトールトリアクリレートに代えてトリメチロールプロパンジアリルエーテル2.0gを用いた以外は、実施例27と全く同様に反応を行い、平均粒径2.0 μ mの白色微粉末を得た。

【0078】実施例29

N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸30gに代えてN-ビニルアセトアミド90g、無水マレイン酸10gを用いた以外は、実施例26と全く同様に反応を行い、平均粒径2.0 μ mの白色微粉末を得た。

【0079】評価試験

1) 増粘性能

実施例1, 4, 5及び24で得られた微粉末の中性付近(pH6~8)での1%水分散液粘度を測定することにより、これらの微粉末の水の中での増粘性能を評価した。この結果を表1に示した。

【0080】〔純水分散液粘度測定法〕200mlのトルビーカーに精製水198gを入れ、激しく攪拌しながら実施例で得られた微粉末2gを塊ができないようにきれいに分散させる。このようにして得られた1%純水分散液の粘度を、BL型粘度計を用いNo.4ローター、30rpm、20℃の条件で測定した。なお、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸を含有するモノマー及び酸無水物を共重合している例では、pHが6.0~8.0になるまで10%NaOH水溶液で中和して粘度を測定した。

【0081】

【表1】

	実 施 例				比 較 例							
	1	4	5	24	1	2	3	4	5	6	7	8
1%純水分散液粘度(CPS)	5000	10500	12000	11000	65000	6000	500	4000	1000	7000	55000	7000
1%純水分散液pH	6.2	6.3	6.2	6.5	6.4	6.5	6.3	6.4	6.3	6.5	6.5	8.0

【0082】2) 耐塩性能

上記純水分散液粘度測定に用いた1%分散液に塩化ナトリウムを添加した時の耐塩性能を分散液粘度によって評

価した。この結果を表2に示した。

【0083】〔耐塩性試験〕純水分散液粘度測定法で調製した1%純水分散液に、表2に示すような液中の固形

分濃度となるようにNaClを添加し溶解させて、粘度を測定した。

【0084】

【表2】

NaCl添加量 (%)	実 施 例				比 較 例							
	1	4	5	24	1	2	3	4	5	6	7	8
0	5000	10500	12000	11000	65000	6000	500	4000	800	7000	55000	7000
0.1	3400	7200	7500	7400	1000	800	230	2800	400	3500	2000	4500
0.2	2200	5400	5900	5800	30	28	160	1800	130	2600	900	3000
0.5	520	1700	2600	2400	4	4	100	350	30	950	10	650
1.0	150	550	1050	950	4	4	100	100	20	550	5	190
2.0	50	240	650	500	4	4	100	80	20	150	5	90

【0085】3) エチルアルコール溶解性

エチルアルコール（純度99%）で各例で得られた微粒子の1%分散液を作成し、樹脂のエチルアルコール溶解性を比較した。この結果を表3に示した。

【0086】4) タルクの分散安定性

各例で得られた微粒子の分散性の効果の度合を見るために、pH6～8の1%水分散液を調整し、その分散液10gとタルク10gとを混合し、24時間後の沈降の様子を観察した。結果を表3に示す。

【0087】5) 潤滑性

潤滑性の効果の度合を見るために、脱脂した金属製プレートにpH6～8の0.1%水分散液を調製し、アプリケーションで200μmの厚さになるように試料溶液を塗布し、すぐに表面性試験機（ヘイドン製）で面圧子（9cm²）を用いて動摩擦係数を測定した。結果を表3に示した。

【0088】

【表3】

	実 施 例				比 較 例		
	1	4	7	8	1	2	4
エチルアルコール溶解性	溶 解	膨 潤	膨 潤	膨 潤	不 溶	不 溶	膨 潤
タルクの分散性	○	○	○	○	△	×	×
潤滑性	○	○	○	○	○	○	×

タルクの分散性 ○：沈降がみられず、安定な分散液の状態を保つ。

△：若干の沈降が見られる。

×：ほとんど沈降してしまう。

潤滑性

○：摩擦係数；0.01以下（潤滑性大）

△：摩擦係数；0.01～0.3

×：摩擦係数；0.3以上（潤滑性小）

【0089】6) 有機溶媒の吸収

有機溶媒50mlに実施例1で得られた微粉末100mgを添加し、時々攪拌しながら室温で樹脂が溶解する様子を肉眼観察した。溶解性の良いものは30分～数時間で溶解しその溶液の粘度は増大した。溶解性の無いものは1週間経過後も樹脂は略白色の粉末状のままで溶媒の粘度の増大は観察されなかった。溶解性の判定は1日以内に溶解したものを◎、速度は遅いが溶解するものを○、1週間経過後も溶解しないものを×として、各溶媒のE_T値と共に表4及び表5（単一溶媒）並びに表6（混合溶媒）に

示す。尚、1日以上～数日間で溶解するものは実質的に皆無であった。表4～表6の略号は以下の通りである。

【0090】HFIP：1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール

THF：テトラヒドロフラン

DMSO：ジメチルスルホキシド

NMP：N-メチルピロリジノン

DMF：N, N-ジメチルホルムアミド

DMAc：N, N-ジメチルアセトアミド

【0091】

【表4】

表 4

溶 媒	溶解性	E _r
H F I P	◎	65.3
水	◎	63.1
フェノール	◎	61.4
D-クレゾール	◎	60.8
グリセリン	◎	57
ホルムアミド	◎	56.6
グリコール	◎	56.3
メタノール	◎	55.5
トリメチレングリコール	◎	54.9
プロピレングリコール	◎	54.1
1, 4-ブタンジオール	◎	53.5
トリエチレングリコール	◎	53.5
1, 3-ブタンジオール	◎	52.8
2-メトキシエタノール	◎	52.3
アリルアルコール	◎	52.1
N-メチルアセトアミド	○	52
エタノール	◎	51.9
2-アミノエタノール	◎	51.8
2, 3-ブタンジオール	◎	51.8
酢 酸	◎	51.2
2-エトキシエタノール	◎	51
1-プロパノール	◎	50.7
1-ブタノール	○	50.2
2-ブトキシエタノール	◎	50.2
アセト酢酸エチル	×	49.4
アミルアルコール	×	49.1

【0092】

【表5】

表 5

溶 媒	溶解性	E _r
イソアミルアルコール	◎	49
1-ヘキサノール	○	48.8
イソプロピルアルコール	○	48.6
イソブチルアルコール	◎	48.6
2-ピロリジノン	◎	48.3
1-オクタノール	×	48.3
2-ブタノール	◎	47.1
シクロペンタノール	◎	47
アセトニトリル	○	46
DMSO	◎	45
NMP	×	44.1
DMF	×	43.8
DMAc	×	43.7
アセトン	×	42.2
ニトロベンゼン	×	42
塩化メチレン	×	41.1
ピリジン	×	40.2
クロロホルム	×	39.1
酢酸エチル	×	38.1
THF	×	37.4
クロルベンゼン	×	36.8
1,4-ジオキサン	×	36.3
ジエチルアミン	×	35.4
ベンゼン	×	34.5
トリエチルアミン	×	33.3
シクロヘキサン	×	32.1

【0093】

【表6】

表 6

溶 媒	溶媒組成	溶解性	E _r
水-ジオキサン	0:100	×	36
	10:90	×	46
	30:70	◎	51
	50:50	◎	54
	100:0	◎	63
エタノール-アセトン	0:100	×	42
	10:90	×	47
	50:50	◎	51
	100:0	◎	52
クロロホルム-エタノール	0:100	◎	52
	12:88	◎	51
	50:50	◎	48
	60:40	◎	47
	70:30	◎	46
	80:20	◎	46
	90:10	◎	44
	100:0	×	39
メタノール-塩化メチレン	0:100	×	41
	4:96	×	46
	9:91	◎	48
	39:61	◎	51
	100:0	◎	56
水-アセトン	0:100	×	42
	20:80	×	48
	40:60	×	51
	50:50	×	52
	60:40	◎	53
	100:0	◎	63
水-THF	0:100	×	37
	40:60	×	48
	80:20	◎	51
	100:0	◎	63

【0094】比較例1

実施例1のポリマーの代わりに架橋型ポリアクリル酸
(カーボポール 940:ビー エフ グッドリッチ製)を
用いて1%純水分散液を調製し、実施例1と同様にし
て、増粘性能及び耐塩性能を測定した。結果を表1及び
表2に示した。また、エチルアルコール溶解性、タルク
の分散安定性及び潤滑性についても実施例1と同様にし
て評価した。結果を表3に示した。

【0095】比較例2

市販のポリアクリル酸ソーダ系吸水性樹脂を用いて1%
純水分散液を調製し、実施例1と同様にし、増粘性能
及び耐塩性能を測定した。結果を表1及び表2に示し

た。また、エチルアルコール溶解性、タルクの分散安定
性及び潤滑性についても実施例1と同様にし、評価し
た。結果を表3に示した。

【0096】比較例3

N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸30g、架橋剤
としてジビニルベンゼン20.0gを、酢酸エチル 900gに
溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてアゾビスイソブ
チロニトリル 0.4gを加え、そのまま沸騰の状態を保つ
た。重合が進行するにしたがって、生成したポリマーが
酢酸エチル中に析出してきた。その後、実施例1と全く
同様の操作を行い、白色微粉末を得た。実施例1と全く
同様にし、行った増粘性能及び耐塩性能の試験結果を表

1及び表2に示した。

【0097】比較例4

架橋剤のジビニルベンゼンを添加しない以外は、比較例3と全く同様に反応を行い白色微粉末を得た。この1%分散液は、チクソトロピックな液性を示さなかった。比較例3と全く同様にして行った増粘性能及び耐塩性能の試験結果を表1及び表2に示した。また、エチルアルコール溶解性、タルクの分散安定性及び潤滑性についても実施例1と同様にして評価した。結果を表3に示した。

【0098】比較例5

架橋剤のジビニルベンゼン20.0gを2.0g、開始剤のアゾビスイソブチロニトリルの添加量を0.4gから11.0gに代えた以外は、比較例3と全く同様に反応を行い白色微粉末を得た。比較例3と全く同様にして行った増粘性能及び耐塩性能の試験結果を表1及び表2に示した。

【0099】比較例6

架橋剤のジビニルベンゼン20.0gを2.0g、開始剤のアゾビスイソブチロニトリルの添加量を0.4gから0.01gに代えた以外は、比較例3と全く同様に反応を行い白色微粉末を得た。この1%分散液は、チクソトロピックな液性を示さなかった。比較例3と全く同様にして行った増粘性能及び耐塩性能の試験結果を表1及び表2に示した。

下記組成の糊剤水性液

部分ケン化ポリビニルアルコール	7.0重量部
加工澱粉（コーンスターチ）	3.0 "
アクリル糊剤	0.5 "
実施例4のポリマー	0.3 "
油剤	0.6 "
水	88.6 "

を用いて、40番手綿単糸5000本からなる経糸ビームに対し、常法により糊付け、乾燥、巻取りを行った。得られた糊付け経糸の物性および製織性は良好であった。

A 精製水

グリセリン	5 "
プロピレングリコール	1 "
パラヒドロキシ安息香酸メチル	0.2 "
パラヒドロキシ安息香酸プロピル	0.1 "

B ミネラルオイル

パラフィンワックス	5 "
グリコールステアレート	1 "
アセチル化ラノリンアルコール	0.6 "
ジメチコーン	0.5 "
実施例7で得たポリマー	0.2 "

C トリエタノールアミン

PEG-15-コーカミン	0.2 "
--------------	-------

D 香料

【0104】A成分を70℃で攪拌混合、次にB成分のうち実施例7のポリマーを除いたオイル成分を混合し、そこに実施例7のポリマーを加え70℃で混合した。A成分にB成分を加え30分間激しく攪拌し、C成分を加えて中

た。

【0100】比較例7

架橋剤のジビニルベンゼン20.0gを2.0g、N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸30gをN-ビニルアセトアミド10g、アクリル酸90gに代えた以外は、比較例3と全く同様に反応を行い白色微粉末を得た。比較例3と全く同様にして行った増粘性能及び耐塩性能の試験結果を表1及び表2に示した。

【0101】比較例8

10 N-ビニルアセトアミド70g、アクリル酸ナトリウム30g、架橋剤としてN, N'-ブチレンビス（N-ビニルアセトアミド）0.3gを、水400gに溶かし、温度を40℃に調整する。開始剤として2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.4gを加え、そのまま40℃の状態を保った。重合が進行するにしたがって、反応液の粘度が上がり最後にはゼラチン状の透明な固塊物となる。この塊を解砕しアセトン中で含有する水を脱水し、40℃、24時間真空乾燥した後、粉碎して白色粉末を得た。この1%分散液は、チクソトロピックな液性を示さなかった。比較例1と全く同様にして行った増粘性能及び耐塩性能の試験結果を表1及び表2に示した。

【0102】使用例1：経糸糊剤

7.0重量部
3.0 "
0.5 "
0.3 "
0.6 "
88.6 "

【0103】使用例2：モイスチャライジングハンドローション

85 重量部

5 "
1 "
0.2 "
0.1 "
5 "
1 "
1 "
0.6 "
0.5 "
0.2 "
0.2 "
0.2 "

適量

和し攪拌しながら香料を加え冷却した。このようにしてオイル成分の分散が良好で、経時による製品粘度の安定なハンドローションが得られた。

【0105】使用例3：洗顔クリーム

A	精製水
	実施例8のポリマー
	グリセリン
	PEG-8
	パラヒドロキシ安息香酸メチル
	イミダゾリジニル尿素
B	パラフィンワックス
	カプリン酸トリグリセリンエステル
	ミネラルオイル
C	トリエタノールアミン
	PEG-15-コーカミン

【0106】精製水に実施例8のポリマーを分散させ、残りのAの成分を加え70℃で攪拌した。Bのオイル成分を70℃で混合し、A成分にB成分をゆっくり加え30分間激しく攪拌し、C成分を加えて中和し攪拌しながら冷却

A	精製水
	実施例8のポリマー
	パラヒドロキシ安息香酸メチル
	パラヒドロキシ安息香酸プロピル
B	ココナッツオイル
C	トリエタノールアミン
D	オクチルジメチル PABA
	ベンゾフェノン
	サリチル酸オクチル
E	香料

【0108】精製水に実施例8のポリマーを分散させ、残りのAの成分を加えよく攪拌した。A成分にB成分をゆっくり加え攪拌し、C成分を加えて中和し、D成分の紫外線吸収剤を均一になるまで混合し、中和液に加え激しく攪拌しさらに香料を加えた。このようにして紫外線吸収剤の分散が良好なサンスクリーンローションが得られた。

【0109】使用例5：捺染用糊剤

冷水	38.5 重量部
シリコーン系消泡剤	0.25 "
界面活性剤 ¹⁾	0.25 "
リアクティブレッド ²⁴⁾	4.0 "
リアクティブブラック ⁸⁾	"
尿素	10 "
m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.5 "
熱湯	37.5 "
20%ポリマー混合液	6.0 "
KHCO ₃	3.0 "
Na ₂ CO ₃	"

1) ヘキサオキシエチレンノニルフェニルエーテル

2) モノクロロトリアジン染料 (チバ・ガイギー)

【0110】攪拌機を付けた容器中で冷水にシリコーン系消泡剤及び界面活性剤を溶解させる。この溶液に染料を添加し、次に熱湯に溶解した尿素、m-ニトロベンゼ

78 重量部
0.2 "
5 "
0.5 "
0.1 "
0.3 "
0.5 "
2 "
13 "
0.2 "
0.2 "

した。このようにして、オイル成分の分散が良好で、感触の滑らかな洗顔クリームが得られた。

【0107】使用例4：サンスクリーンローション

81.2重量部
0.2 "
0.2 "
0.2 "
5 "
0.2 "
5 "
3 "
5 "
適量

ミネラルスピリッツ (イソパラフィン混合物、沸点 207～254℃) 70重量部に実施例11で得たポリマー20重量部を添加し、20分混合することによってポリマー分散液を得た。次に、分散液に炭酸ナトリウム10重量部を攪拌混入し、20分混合して20%ポリマー混合液を調整した。下記のような黒色染料と赤色染料を用いて2種類の塩基性捺染糊剤配合物を製造した。

配合A	配合B
38.5 重量部	32.3 重量部
0.25 "	0.25 "
0.25 "	0.25 "
4.0 "	"
"	8.0 "
10 "	10 "
0.5 "	0.5 "
37.5 "	37.5 "
6.0 "	7.5 "
3.0 "	2.5 "
"	1.2 "

ンスルホン酸ナトリウムを添加する。これに20%ポリマー混合液を添加し、さらにKHCO₃ 及び/又はNO₂CO₃を配合して捺染糊剤配合物を得た。捺染糊剤配合物を使用

して綿布をスクリーンプリントした。プリントした後、プリントした布を100℃で5分乾燥し、飽和水蒸気を用いて105℃で10分蒸熱し、冷水ですすぎ、イゲパル (Igepal) CO-630の水溶液中で100℃で5分攪拌し、冷水中ですすぎ、100℃で10分乾燥した。反射率Rを測定しそ

	配合物粘度 (cps)	k / s
配合 A	12000	381
配合 B	7800	2842

【0112】本発明で得られたポリマーを用いることにより、捺染糊剤配合物中に塩が存在するにもかかわらず配合物は高い糊剤粘度を示し、耐塩性が良好であることがわかった。さらに、曳糸性がほとんどなくスクリーンプリントに適した流動性により、良好な染色率でスクリーンプリントができた。

【0113】使用例6：亜鉛アルカリ電池

常法通りに正極缶内に二酸化マンガンを主体とする正極合剤とセパレーターと亜鉛負極が備えられた亜鉛アルカリ電池を作製した。このなかで亜鉛負極は以下のようにして作製した。40%水酸化カリウム水溶液 (酸化亜鉛が飽和されている)196 g に、実施例5で得たポリマー 2 g

二酸化ケイ素 (粒度 2 ~ 100 μm)
ベントナイト (粒度 2 ~ 150 μm)
実施例14のポリマー
ヘキサオキシエチレン
ラウリルエーテル (HLB12)
エタノール
水
トリエタノールアミン
配合物の粘度 (cps)
BL型粘度計 30rpm

【0115】本発明で得られたポリマーを使用した液体クレンザーは、長期間保存しても分離せず安定であり、特に系の凍結-再溶解を長期間にわたり繰り返してもその溶融系は良好な安定性を示す。しかも分散が良好な

ラウリル硫酸トリエタノールアミン
ラウリン酸ジエタノールアミド
ラウリン酸モノエタノールアミド
プロピレングリコール
実施例10のポリマー
実施例10のポリマー
トリエタノールアミン
オキシ塩化ビスマス
(パール状光沢を有する顔料)
ジंकピリチオン (水不溶性殺菌剤)
香料
色素
水
配合物の粘度 (cps)

れを以下の式に代入し色の明度 (k / s) とした。また、捺染糊剤配合物の粘度 (BH型粘度計、20rpm) も測定した。結果 (捺染糊剤配合物の効果) を以下に示す。

$$【0111】色の明度 = k / s = (100 - R)^2 / 2R$$

を添加し均一分散する。さらに20 ~ 200メッシュの亜鉛合金粉 (インジウムを0.02%、鉛を0.05%、アルミニウムを0.05%含有している)10 g を分散させて亜鉛負極を得た。本発明で得られたポリマーを使用した亜鉛負極は、長期間 (35℃、60日間) 保存しても粘度が変化せず分離も起こらず良好な安定性を示し、液ダレがなかった。しかも、これを用いた電池は、放電性能として20℃で5時間の放電持続時間 (電池電圧が 0.9Vまで低下するまでの時間) を有していた。

【0114】使用例7：液体クレンザー

以下の配合により液体クレンザーを製造した。

配合 A	配合 B
7 重量部	- 重量部
- "	10 "
0.3 "	0.3 "
3 "	3 "
3 "	3 "
86.7 "	83.7 "
適量 (pH 7 に調整)	
1500	1800

め少量で幅広い面を研磨することができ、さらに粘度が低いために振り出し吐き出しやすい。

【0116】使用例8：液体シャンプー

以下の配合により液体シャンプーを製造した。

配合 A	配合 B
20 重量部	18 重量部
3 "	- "
- "	2 "
10 "	- "
0.5 "	- "
- "	0.5 "
2 "	7 "
1 "	- "
- "	1 "
適量	適量
適量	適量
63.5 "	71.5 "
450	500

B L型粘度計 30rpm

【0117】本発明で得られたポリマーを使用した液体シャンプーは、50℃、室温の各温度における保存試験3カ月後も、オキシ塩化ビスマスまたはジシクピリチオンの沈降は起こらず、良好な分散安定性を示したのであり、特に系の凍結-再溶融を長期間にわたり繰り返して

- A アセトン
精製水
プロピレングリコール
実施例9のポリマー
B PEG-15 コーカミン
C グリセリン

【0119】アセトンに実施例9のポリマーを分散させ、残りのAの成分を加え70℃で攪拌する。Bをゆっくり加えて中和し攪拌する。最後にCを加える。透明なゲル状物が得られ、除光効果も良好であった。

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ
ノナオキシエチレンラウリルエーテル
メタ珪酸ソーダ
苛性ソーダ
実施例5のポリマー
実施例5のポリマー
水
配合物の粘度 (cps)

B L型粘度計 30rpm

【0121】本発明で得られたポリマーを使用した液体洗浄剤は、長期間（35℃、60日間）保存しても粘度が変化せず分離も起こらず良好な安定性を示す。しかも、垂直に立てたポリプロピレン板に付着させその滞留性を調

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ
メタ珪酸ソーダ
苛性ソーダ
次亜塩素酸ソーダ
二酸化ケイ素
実施例14のポリマー
実施例14のポリマー
水
配合物の粘度 (cps)

B L型粘度計 30rpm

【0123】本発明で得られたポリマーを使用した液体洗浄剤は、長期間（35℃、60日間）保存しても粘度が変化せず分離も起こらず良好な安定性を示す。しかも、垂直に立てたポリプロピレン板に付着させその滞留性を調べると、流れ落ちずに良好な垂直面滞留性を示した。

- (A) 粘着性層用組成物
実施例4のポリマー
エチルセルロース

もその熔融系は良好な安定性を示す。しかも分散が良好なため少量で幅広い面を研磨することができ、さらに粘度が低いために振り出し吐き出しやすい。

【0118】使用例9：ゲル状マニキュア除光液
以下の配合によりマニキュア除光液を製造した。

288	重量部
38	"
38	"
8	"
8	"
20	"

【0120】使用例10：液体洗浄剤（台所等の壁や天井に付着し変質した汚れ用）

以下の配合により液体洗浄剤を製造した。

配合A	配合B
3 重量部	- 重量部
- "	5 "
2 "	- "
- "	2 "
2.5 "	- "
- "	3 "
92.5 "	90 "
4000	3500

べると、流れ落ちずに良好な垂直面滞留性を示した。

【0122】使用例11：液体洗浄剤（浴室等のタイル目地や壁に付着したカビ汚れ用）

以下の配合により液体洗浄剤を製造した。

配合A	配合B
1 重量部	- 重量部
2 "	- "
- "	1 "
2 "	2 "
30 "	- "
2 "	- "
- "	3 "
63 "	94 "
3300	7300

【0124】使用例12：徐放性口腔内用製剤（口腔粘膜に付着させて用いられる粘着性層と薬物層の2層から成る製剤）

以下の配合により口腔内用製剤を製造した。

配合A	配合B
5 重量部	5 重量部
1 "	0.2 "

37		38	
グリセリン脂肪酸エステル	1	1	〃
酸化チタン	0.4	0.4	〃
ヒマシ油	-	0.5	〃
エタノール	60	60	〃
(B) 薬物層用組成物			
酢酸ビニル樹脂	10 重量部	10 重量部	
ヒドロキシプロピルメチル			
セルロースアセテートサクシネート	1	1	〃
クエン酸トリエチル	0.5	0.5	〃
アセトン	10	10	〃
メタノール	2	2	〃
プロスタグランジンE ₂	0.1	-	〃
プロスタグランジンE ₁	-	0.1	〃

【0125】上記粘着層用組成物を離型紙上に展延後、乾燥して厚み 100 μ m の粘着性層シートを得る。ついで、該粘着性層シート上に薬物層用組成物を展延し、乾燥させて厚み 100 μ m の薬物層を形成する。本発明で得られたポリマーを使用した徐放性口腔内用製剤は、シー

実施例4のポリマー
ポリアクリル酸ソーダ
グリセリン
カオリン
精製水
1-メントール
サリチル酸メチル

【0127】グリセリンに実施例4のポリマー並びにポリアクリル酸ソーダを分散させ、カオリンを精製水に分散させた懸濁液をそこに加えさらにサリチル酸メチル等を添加し混練し、不織布上に延展しパップ剤を得た。

【0128】使用例14：ゲル軟膏剤（透明）
実施例5で得たポリマー3gを蒸留水25gに膨潤させた。一方、ケトプロフェン3g及びヒドロキシプロピルセルロース（日本曹達 HPC-M）2gを、エタノール39g及びイソプロパノール10gの混合溶媒に溶解し、先に膨潤させたポリマーに添加して十分に攪拌した。これにジイソプロパノールアミン 0.4gを蒸留水17.6gに溶解したものを添加し、全体が均一になるまで十分に攪拌して半透明ゲル状の軟膏剤組成物を得た。

【0129】使用例15：ゲル軟膏剤（クリーム状）
実施例5で得たポリマー2gを蒸留水66gに膨潤させた。一方、ケトプロフェン3g及びポリエチレングリコールモノステアレート（日光ケミカルズ MYS-40）1gを、ミリスチン酸イソプロピル10g及びエタノール5gの混合溶媒に溶解し、先に膨潤させたポリマーに添加して十分に攪拌した。これにジイソプロパノールアミン 0.4gを蒸留水12.6gに溶解したものを添加し、全体が均一になるまで十分に攪拌して白色クリーム状の軟膏剤組成物を得た。

【0130】

【発明の効果】本発明の微粒子状の架橋型N-ビニルア

ミド樹脂は、口腔内貼付剤として適用することができ、長期間にわたる持続的な貼付性および薬剤の放出性を達成することができる。

【0126】使用例13：パップ剤

以下の配合によりパップ剤を製造した。

4.5重量部
2.5 〃
20 〃
10 〃
52 〃
適量
適量

ミド樹脂は、化学的安定性に優れ、水及びアルコール等の極性溶媒に対して親和性を有し、系内に金属イオンが存在してもその影響を受ける事無くこれらの液体を吸収・ゲル化して高い増粘性、分散安定性及び潤滑性を示し、しかも、増粘作用は糸引性の有る粘着物質によるものではなく、極めて微細なマイクロゲルによるものであるため、従来公知の吸水性樹脂による増粘剤に無い数々の優れた特徴を有する。即ち、本発明の微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂は水は勿論のこと、電解質を含む各種水溶液や或る種の有機溶媒にてゲル化して微粒子の分散液として存在する能力を有し、また、該ゲル分散液はチクソトロピックな性質を有するため、増粘性、分散性（分散安定性）、潤滑性等の機能、効果を発揮する。また、家庭用芳香剤等の余り高い強度を要求されない用途では、比較的高濃度で使用するにより賦形性を発揮し、更に、吸収保持した水やアルコール、薬剤等を徐放する能力もあり、従って、本発明の微粒子状の架橋型N-ビニルアミド樹脂及び該樹脂の親水性マイクロゲルはかかる特徴的機能を活かして各種分野で様々な幅広い用途を有する。

【0131】これら用途の代表的なものについて具体的に列挙すれば、例えば、下記の如きものが挙げられる。勿論、これらは単なる例示であり、本発明の樹脂の用途が以下に例示されるもののみに限定されることはない。

【0132】1) 日用品、トイレットリー、化粧品、医療

品分野

熱媒体（蓄熱剤、発熱剤、保冷剤）、芳香剤、消臭剤、乾燥剤、液体洗剤、柔軟仕上げ剤、クレンザー、歯磨き、シャンプー、ローション等の乳化安定剤、保湿剤、潤滑剤、徐放性薬剤（経口剤、経腸剤、経皮剤等）、外用剤（パップ剤、軟膏剤、創傷被覆剤等）、粘膜投与（保護）製剤、体内挿入型医療器具用潤滑剤、歯科用材料、

【0133】2) 農園芸、土木建築分野

種子、肥料、農薬等の被覆、製剤改良（バインダー、徐放等）、土壌、培地の改良、霜、結露の防止、

【0134】3) 工業用薬品

潤滑剤、糊剤、電解質支持体（電池、センサー等）、

【0135】尚、本発明の架橋型N-ビニルアミド樹脂の微小ゲルの具体的な使用方法、使用量は夫々の用途に応じて異なるため一概には言えないが、原則的には夫々の用途に於ける一般的、標準的な仕様の態様と大幅に異なることは無い。ただ、その優れた機能、効果の故に従来に無い使用例が期待でき、また、同程度の効果の達成に対して使用量の削減が可能であることは言うまでも無い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

C 0 9 K 3/00

C 1 0 M 107/42

// (C 0 8 F 226/02

220:00

222:02

234:02)

F I

C 0 9 K 3/00

C 1 0 M 107/42

(58) 調査した分野 (Int. Cl.⁷, DB名)

C08F 26/02

B01F 17/52

B01J 13/00

C08F 2/06

C08F 226/02

C09K 3/00

C10M 107/42

C A (STN)

R E G I S T R Y (STN)